非保存系の力学

東海大理　　渡辺恒夫

（6月19日受理）

線形応答理論は，外力が力学的であるときにはもちろんであるが，[1] 熱力学的である場合にも成立することが予想されている。[2] ここでは，[3] この問題について力学の原理にまでさかのぼって考えてみた。

1．Hamilton の運動方程式

微少仮想変位で，系がなされた仕事をW，その前後での運動エネルギーの差を δK とすると，Hamilton の原理は

$$\int_{t_0}^{t_1}(\delta K+W)\,dt=0 \tag{1}$$

ここで時刻 t_0, t_1 で系は変化してないものとする。

（1）で，系が保存系のときには，Wは途中の過程に依存しないから

$$W=-\delta U \tag{2}$$

であり，Uはポテンシャルエネルギーと呼ばれる。

系が非保存系のときには，Wは途中の過程に依存するから，次のような式で表わせるとする。すなわち

$$W=-\delta U+\lambda\delta\phi \tag{3}$$

このとき（1）は

$$\int_{t_0}^{t_1}(\delta L+\lambda\delta\phi)\,dt=0 \tag{4}$$

ここで $L=K-U$ は Lagrangian である。

系の自由度 f，一般化座標 q_r，一般化速度 $\dot{q}_r$ とすると，（4）から Lagrange の方程式を得る

$$d/dt(\partial L/\partial \dot{q}_r + \lambda\, \partial\phi/\partial \dot{q}_r) - (\partial L/\partial q_r + \lambda\, \partial\phi/\partial q_r) = 0 \qquad (5)$$
$$(r = 1, 2, \cdots\cdots, f)$$

さらに，一般化運動量 p_r を

$$p_r = \partial L/\partial \dot{q}_r + \lambda \partial\phi/\partial \dot{q}_r \qquad (6)$$
$$(r = 1, 2, \cdots\cdots, f)$$

で定義すると，(5)，(6) から

$$\delta(\Sigma_r p_r \dot{q}_r - L) - \lambda\delta\phi = \Sigma_r(\dot{q}_r \delta p_r - \dot{p}_r \delta q_r) \qquad (7)$$

となり，(6) によって

$$H(p, q, t) = \Sigma_r p_r \dot{q}_r - L(\dot{q}, q, t)$$
$$\Lambda(p, q, t) = \lambda(\dot{q}, q, t) \qquad (8)$$
$$\Phi(p, q, t) = \phi(\dot{q}, q, t)$$

とすると，次の Hamilton の運動方程式を得る：

$$\dot{p}_r = -\partial H/\partial q_r + \Lambda \partial\Phi/\partial q_r$$
$$\dot{q}_r = -\partial H/\partial p_r - \Lambda \partial\Phi/\partial p_r \qquad (9)$$
$$(r = 1, 2, \cdots\cdots\cdots f)$$

また (9) を使って次式をも得る：

$$dH/dt - \Lambda\, d\Phi/dt = \partial H/\partial t - \partial\Phi/\partial t \qquad (10)$$

2．Liouville の定理

Γ 空間内の位相点の群れについて，位相体積素片 $d\Gamma$ 内に一つの位相点を見出す確率を

$$\rho(p, q, t)\, d\Gamma \qquad (11)$$

で定義する。ρは確率密度といわれ，次の保存則が成立つ，

$$\partial\rho/\partial t = -\Sigma_r(\partial\dot{p}_r\rho/\partial p_r + \partial\dot{q}_r\rho/\partial q_r)$$

$$= [H,\rho] - \Lambda[\Phi,\rho] - [\Phi.\Lambda]\rho \qquad (12)$$

ここで $[\,,\,]$ は Poisson の括弧式である。

またdρ/dtは，(12)を使って

$$d\rho/dt = \partial\rho/\partial t + \Sigma_r(\dot{p}_r\partial\rho/\partial p_r + \dot{q}_r\partial\rho/\partial q_r)$$

$$= -\rho\Sigma_r(\partial\dot{p}_r/\partial p_r + \partial\dot{q}_r/\partial q_r)$$

$$= -[\Phi,\Lambda]\rho \qquad (13)$$

となる。保存系におけるようにdρ/dt＝0にはならない。

一方，定義式(11)から

$$1 = \int\rho\, d\Gamma \qquad (14)$$

いま t＝0 で，$d\Gamma = d\Gamma_0$，$p = p_0$，$q = q_0$，$\rho = \rho_0$ とすると，p＝(p_0, q_0, t)，$q = q(p_0, q_0, t)$ であるから，

$$d\Gamma = D\, d\Gamma_0 \qquad (15)$$

ここで $D = \partial(p\ q)/\partial(p_0\, q_0)$ の Jacobian である。したがって(14)は，

$$1 = \int\rho\, d\Gamma = \int\rho\, D d\Gamma_0 = \int\rho_0 D_0\, d\Gamma_0 \qquad (16)$$

ここで $D_0 = \partial(p_0\ q_0)/\partial(p_0\ q_0) = 1$ 。

(16)から

$$\rho\, D = \rho_0\, D_0 = \text{const.} \qquad (17)$$

あるいは

$$-\rho^{-1}d\rho/dt = D^{-1}dD/dt \qquad (18)$$

(13)を使って

$$dD/dt = [\Phi, \Lambda]\, D \tag{19}$$

以上，(13)，(19)から Liouville の定理は成立しないことがわかる。これは $\lambda\,\delta\phi$ が導入されているためである。

3．Liouville 方程式

系のエントロピーSは

$$S = -\int k \log\rho\, \rho\, d\Gamma \tag{20}$$

で表わされる。また

$$S = \int s(p, q, t)\, \rho\, d\Gamma \tag{21}$$

であるから，

$$s = -k \log \rho \tag{22}$$

と置くことができる。ここで s(p，q，t)は(微視的)エントロピーである。(21)から

$$\begin{aligned} dS/dt &= \int \partial s\rho/\partial t\, d\Gamma \\ &= \int (\rho\,\partial s/\partial t + s[H, \rho] - s\Lambda[\Phi, \rho] - s\rho[\Phi, \Lambda])\, d\Gamma \end{aligned} \tag{23}$$

ここで ρ は極限で0であるとすれば，

$$\begin{aligned} &\int s\, [H, \rho]\, d\Gamma = \int [s, H]\, \rho\, d\Gamma \\ &\int s\Lambda[\Phi, \rho]\, d\Gamma = \int (s[\Lambda, \Phi]\, \rho + [s, \Phi]\, \Lambda\rho)\, d\Gamma \end{aligned} \tag{24}$$

であるから，(23)は

$$dS/dt = \int \rho\, ds/dt\, d\Gamma \tag{25}$$

となる。もし，熱的に弧立した系のみに限るとすれば，系の(微視的)エントロピープロダクション σ は

$$ds/dt = \sigma \tag{26}$$

とおける。

以上，(13)，(22) と (26) から (12) は

$$\partial\rho/\partial t = [H, \rho] - \Lambda[\Phi, \rho] - k^{-1}\sigma\rho \tag{27}$$

これは，仮定 (3) のもとにおける Liouville 方程式といえるだろう。

ここで (27) を位相空間内で積分すると，左辺，および右辺第一項は零となるから，(25)，(26) から

$$\begin{aligned} dS/dt &= \int \sigma\rho\, d\Gamma = -k\int \Lambda[\Phi, \rho]\, d\Gamma \\ &= \int \Lambda[\Phi, s]\,\rho\, d\Gamma \geqq 0 \end{aligned} \tag{28}$$

ここで等号は可逆変化のときで，このとき一般に，

$$[\Phi, s] = 0 \tag{29}$$

でなければならない。

4．線形応答理論（熱的乱れにたいする）

$t = -\infty$ で平衡状態にあった系が，熱力学的外力によって乱されたとする。外力は十分小さいとすると

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + \rho' + \cdots\cdots \\ \Phi &= \Phi_0 + \Phi' + \cdots\cdots \\ \Lambda &= \Lambda_0 + \Lambda' + \cdots\cdots \end{aligned} \tag{30}$$

とおける。

(30) によって (27) は

$$[H, \rho_0] = 0 \tag{31}$$

$$\partial\rho'/\partial t = [H, \rho'] - k^{-1}(\Lambda_0[s_0, \Phi'] + \sigma')\rho_0 \tag{32}$$

ここで $\Phi_0 =$ 一定，$\sigma' = k[\Phi', \Lambda_0]$ とした。

（31）から平衡状態の確率密度 ρ_0 が求められ，（32）から熱力学的外力によって乱された系の第一近似の確率密度 ρ' が得られる。ρ_0 が既知だとすると

$$\rho' = -k^{-1}\int_{-\infty}^{t} e^{-iL(t-t')}(\Lambda_0[s_0, \Phi'] + \sigma')\rho_0\, dt' \qquad (33)$$

ここでLはLiouville 演算子で

$$Lg = i[H, g] \qquad (34)$$

いま単位体積の系を考え，熱力学的外力によって生じた flux $j_\mu(p,q)$ の平均値を J_μ とすると，

$$J_\mu = -k^{-1}\int d\Gamma \int_{-\infty}^{t} j_\mu(p,q)\, e^{-iL(t-t')}(\Lambda_0[s_0,\Phi'] + \sigma')\rho_0\, dt'$$

$$= -k^{-1}\Sigma_\nu \int_{-\infty}^{t} \langle j_\mu(t-t') j_\nu(0)\rangle\, dt'\, X_\nu$$

$$- k^{-1}\int_{-\infty}^{t} \langle j_\mu(0)\, e^{-iL(t-t')}\Lambda_0[s_0,\Phi']\rangle\, dt' \qquad (35)$$

ここで

$$j_\mu(t) = e^{iLt} j_\mu = e^{iLt} j_\mu(0) \qquad (36)$$

そして

$$\langle \cdots\cdots \rangle = \int (\cdots\cdots)\, \rho_0\, d\Gamma \qquad (37)$$

σ' にたいしては，次の関係を仮定した

$$\sigma' = \Sigma_\nu\, j_\nu(p,q)\, X_\nu \qquad (38)$$

ここで，X_ν は熱力学的外力である。

一方，現象論的方程式は，$L_{\mu\nu}$ をその係数とすると，

$$J_\mu = \Sigma_\nu L_{\mu\nu} X_\nu \qquad (39)$$

であるから，（35）と等置すると $L_{\mu\nu}$ を得ることができる。

最初に，$dS/dt = 0$ の場合について考える。このとき（29）が成立すればよいから

$$\Lambda\,\delta\Phi = \tau\,\delta s \tag{40}$$

と置くことにする。(40) によって

$$L_{\mu\nu} = -k^{-1}\int_{-\infty}^{t} \langle j_{\mu}(t-t')\,j_{\nu}(0)\rangle\,dt'$$

$$= -k^{-1}\int_{-\infty}^{t} \langle j_{\mu}(0)\,j_{\nu}(t'-t)\rangle\,dt' \tag{41}$$

であるから，Onsager の相反定理

$$L_{\mu\nu} = L_{\nu\mu} \tag{42}$$

は一般には成立してないことがわかる。

ここで (40) の τ について考えよう。まず (10) から

$$[s, H] = ds/dt - \partial s/\partial t$$

これは，(13)，(22)，(26) から

$$[s, H] = k[s, \tau] - \partial s/\partial t \tag{43}$$

となる。s が t を陽にふくまないとすれば (43) は

$$[s, H] = k[s, \tau]$$

したがって

$$H = k\tau \tag{44}$$

とすることができる。すなわち，τ は（微視的）温度に相当するような量である。一般には，τ は (43) から求められ，(44) のように簡単にはならない。

次に $dS/dt > 0$ の場合について考えてみよう。このとき係数 $L_{\mu\nu}$ は (42) を満たしていなければならない。そこで，次のように置くことにする

$$\Lambda_0[s_0, \Phi'] = \Sigma_{\nu}\,j'_{\nu}\,(p, q)\,X_{\nu} \tag{45}$$

そして

$$j'_{\nu}\,(-t) = j_{\nu}(t) \tag{46}$$

ここで Λ_0, Φ' は (38)，(45)，(46) とから求められることになる。

さて，(35)，(39)から

$$L_{\mu\nu} = -k^{-1}\int_{-\infty}^{t}(<j_\mu(t-t')j_\nu(0)> + <j_\mu(0)j_\nu(t-t')>)dt' \tag{47}$$

となるが，この式は(42)を満たしている。

5．連続体の中の系

このときの運動方程式として，次のような形が考えられる

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= -\partial H/\partial q_r + \tau\,\partial s/\partial q_r - \beta_r \dot{q}_r \\ \dot{q}_r &= \partial H/\partial p_r - \tau\,\partial s/\partial p_r \end{aligned} \tag{48}$$

$$(r = 1, 2, \cdots\cdots, f)$$

ここで β_r は，連続体媒質と系との間の相互作用を表わす摩擦力の係数である。

このときの Liouville 方程式は

$$\begin{aligned} \partial\rho/\partial t &= [H, \rho] - [s, \tau]\rho + \Sigma_r \beta_r (\partial/\partial p_r(\partial H/\partial p_r \cdot \rho) \\ &\quad + \partial/\partial p_r(k\tau\,\partial\rho/\partial p_r)) \\ &= [H, \rho] + \Sigma_r \beta_r \dot{q}_r\,\partial\rho/\partial p_r - \sigma\rho/k \end{aligned} \tag{49}$$

ここで

$$\sigma = k[s, \tau] - k\Sigma_r \beta_r\,\partial\dot{q}_r/\partial p_r \tag{50}$$

したがって

$$dS/dt = \int \sigma\,\rho\,d\Gamma = \Sigma_r \int \beta_r \dot{q}_r\,\partial\rho/\partial p_r\,d\Gamma \tag{51}$$

また(10)に相当する式は

$$dH/dt - \tau\,ds/dt = \partial H/\partial t - \tau\,\partial s/\partial t - \Sigma_r \beta_r \dot{q}_r^2 \tag{52}$$

いま $\tau = T$(一定), $D_r = \beta_r kT$ とすると(49)は

$$\partial\rho/\partial t = [H, \rho] + \Sigma_r(\beta_r\,\partial/\partial p_r(\partial H/\partial p_r \cdot \rho) + D_r \partial^2\rho/\partial p_r^2) \tag{53}$$

この式は形の上では位相空間での Fokker－Planck の式ににているが，(6)，(8) からわかるように $\partial\phi/\partial\dot{q}_r \fallingdotseq 0$ のときには

$$H(p, q, t) = \Sigma_r p_r^2/2m + U(q, t) \tag{54}$$

のようにはならないので (53) は Fokker－Planck の式ではない。しかし，もし，個々の分子が運動法則に従わず，(48)，(54) に従って運動するのなら (53) は Fokker－Planck の式である。このことは，平均運動について考えるならば，考えられないことはない。

(48) の特別な場合として，$\partial s/\partial q_r = 0$，$\partial s/\partial p_r = 0$ について考えてみる。まず，

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= -\partial H/\partial q_r - \beta_r \dot{q}_r \\ \dot{q}_r &= \partial H/\partial p_r \end{aligned} \tag{55}$$

$$(r = 1, 2, \cdots\cdots f)$$

Liouville 方程式は

$$d\rho/dt = \partial\rho/\partial t = -\sigma\rho/k \tag{56}$$

(50)，(54)，(55) から

$$\sigma = -k\Sigma_r \beta_r/m \tag{57}$$

したがって (17)，(56) そして (57) から

$$D = \text{const.}\rho^{-1} = \text{const.}\ e^{-t/\tau_0} \tag{58}$$

$(\tau_0^{-1} = \Sigma_r \beta_r/m)$ である。

これは，位相体積が時間とともに指数関数的に減少することを示している。

参 考 文 献

1) R.Kubo : J.Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570

2) R.Kubo, M.Yokota and S.Nakajima : J.Phys. Soc. Japan 12 (1957) 1203

3) S.Nakajima : Prog. Theor. Phys. 20 (1958) 948